

■ 報 文 ■

CaCl₂・6H₂O 混合塩系潜熱蓄熱材(融点20°C附近)の研究Study of CaCl₂・6H₂O Mixtures (m.p.~20°C) as Latent Heat Storage Materials

木村 寛*・甲斐潤二郎**・狩野 勇***

Hiroshi Kimura Junjiro Kai Isamu Karino

1. 緒 言

施設園芸における冬期暖房エネルギーの脱石油化を目的として、太陽熱蓄熱式温室の開発研究が進んでいる。この分野に蓄熱材(融解潜熱を用いる)を適用する技術についても検討がなされており、融点20°C付近の蓄熱材が好適であると考えられている¹⁾。候補材料を水化物に求めると、融点20°Cの単独水化物は見当たらないので、この目的のためには融点が20°Cより高い水化物に添加物を加え、その融点を低下させる必要がある。候補物質としては、CaCl₂・6H₂O(融点29.8°C, 融解熱41~43cal/g)、および芒硝(Na₂SO₄・10H₂O, 融点32.4°C, 融解熱56~60cal/g)が上げられる。従来、この両水化物は30°C付近で使用する潜熱蓄熱材として研究の主対象となってきたものであるが、多くの点で異なった性質をもっている。芒硝は融解すると無水物を生じて相分離をおこすので、実用化にはゲル化材を加えて相分離防止をする必要がある。また固化時には飽和水溶液と無水物とが反応(包晶反応)するので、固化速度が遅い。ゲル化させた芒硝でもヒートサイクルにともなう融解熱の漸減が問題視されている²⁾。一方、CaCl₂・6H₂Oはゲル化の必要がなく、固化速度も大きいので、芒硝にくらべて有利であると考えられる。そこで後者を主成分とする混合塩系蓄熱材について検討した。

2. 実験方法

薬品はすべて試薬一級品を用いたが、CaBr₂・6H₂Oのみは臭化カルシウム2水塩にその含水量を確認した上で、水を所定量加えて調整した。

本研究の目的はCaCl₂・6H₂Oに水化物あるいは無水

物を加えた混合系の融点、融解熱および相変化安定性を確認することである。二種の水化物混合系は本来三元系であり(電解質二成分と水分の三元系)、厳密には温度軸を垂直方向にとった三角柱表示を用いてその平衡を議論しなければならない。しかし、その混合系で含水量の異なる他の水化物相を生じない場合には、両水化物をそれぞれ単独成分とみなした擬二元系相図——これは三元系相図を両水化物組成を通る二点で垂直に切断した切断状態図である——で代用できると考えられる。そこで、ここでは擬二元系相図による表示を用いることにした。

擬二元系相図を作成するため、融解したCaCl₂・6H₂Oおよび結晶状の添加水化物の合計が10gになるようにガラス試験管(内径17φmm)中に上皿天秤で秤りとり、ゴム栓で密栓した後、50°C程度の温湯中に数時間保ち、よく振とうして均一融液とした。固相線および液相線の温度を求めるため、試料液中心部に細いガラス管(内径2mmφ)中にシリコンオイルと共に挿入した銅-コンスタンタン熱電対を保持し、六倍の増巾器を通して温度変化を10mV記録計で記録した。水化物試料は過冷却するため、冷却曲線から信頼しうる実験値を得ることはできない。そこで加熱曲線を次の方法で測定し、その両屈折部からとけ始め温度(固相線)およびとけ終り温度(液相線)を求めた。まず試料中に核生成材としてBaF₂粉末を微量加え、氷水中で試料を固化させた後、500ccの温湯(30~40°C)中に試料を浸漬し、その時の試料の温度変化を加熱曲線とした。なおCa(NO₃)₂・4H₂OやMg(NO₃)₂・6H₂Oを含むガラス化する試料については、液体窒素中に浸漬して固化させ、加熱曲線は試料を室温空气中に保持して測定した。このようにして得た相図の信頼性を確認するため、試料を所定の温度に保った恒温槽中に一週間保持し、その温度における安定な状態(固相、固

* 三菱電機中央研究所エネルギー研究部第3G

〒661 尼崎市塚口本町8-1-1

** 三菱電機中央研究所

*** 三菱電機材料研究所金属材料技術部第4G主事

(註) 本研究会第3回研究発表会(59/4/26)にて講演

原稿受付日(59/8/30)

液共存、液相)を肉眼でしらべた。この実験においては過冷却現象を避けるため、実験開始時に試験管外壁をあらかじめドライアイス片で冷却し、試料の一部を固化させた後、恒温槽に入れた。

試料の融解熱は示差走査型熱量計(Perkin-Elmer DSC-2)を用いて測定した。試料は液体状態でよく振とうした後、20~30mgをサンプリングして液体用アルミニウムパンに入れ、秤量後にBaF₂微粉末を微量加えて密封した。DSC中で試料を-30℃まで冷却して固化させた後、昇温速度10度/分、感度20mcal/sec域で測定した。同一試料で数回くり返し測定を行ったが、融解熱値は5%以内に一致した。

硝酸塩を加えた試料中における硝酸塩の濃度を知るため、微量の試料をKRS-5板にはさみ、ダブルビーム赤外分光計(島津製、IR-27型)で赤外吸収スペクトルを測定した。硝酸イオンの相対吸光度の算出はベースライン法³⁾により行った。赤外吸収測定用試料は垂直あるいは水平置ききのヒートサイクル試験がすんだ直後の試料(融解状態)を静かに垂直に保持した後、内径3mmφ、長さ1000mmの細いガラス管を用いて、上部から順に下部まで数ヶ所で約3ccの液体試料を採取した。

ヒートサイクル試験は前報⁴⁾に述べたので詳細は省略するが、試料約230gを内径20φmm×長さ900mmのガラス管に入れ、10~30℃間の温度サイクルを1日8回与えた。試料の温度変化はガラス管中心軸上に150mm間隔毎に配置した5本の銅-コンスタンタン熱電対により測定した。通常、試料管は垂直置きとしたが、特別な場合には水平置きとして実験した。

3. 実験結果と考察

3.1 塩水化物との混合系

カルシウム塩の多くは水に不溶性である。したがってCaCl₂・6H₂Oに添加した時に、反応をおこして不溶性のカルシウム塩を生じるか否かで、その水化物が添加可能か否かを容易に判定することができる。

有力な蓄熱材候補物質である芒硝、Na₂HPO₄・12H₂O、ハイポ(Na₂S₂O₃・5H₂O)、NaCH₃COO・3H₂Oなどのナトリウム塩水化物はCaCl₂・6H₂Oに添加すると直ちに不溶性のカルシウム塩を沈澱させるので、添加物として用いることができない。また鉄属元素のハロゲン化物水化物や硝酸塩水化物の多くは強酸性を示すので、腐蝕性の点から対象外とした。その結果CaCl₂・6H₂Oに混合成分として添加できるのは表1に示す水化物にほと

表1 CaCl₂・6H₂Oに添加可能な水化物の諸性質

水化物	融点(℃)	融解熱(cal/g)	$\left(\frac{\text{融解熱}}{\text{水化熱}}\right)^*$ 比	結晶系
MgCl ₂ ・6H ₂ O	117	40.3	0.25	単斜
MgBr ₂ ・6H ₂ O	164	20**	0.14	〃
Mg(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	89	38.9	0.38	〃
CaBr ₂ ・6H ₂ O	33	25**	0.30	六方
Ca(NO ₃) ₂ ・4H ₂ O	43	34**	0.66	単斜

*この値が小さい水化物ほど過冷却が破れやすい傾向にある。

** DSCによる実測値、残りは文献値⁵⁾..

*** 文献値⁶⁾。

んど限定されることがわかった。SrBr₂・6H₂Oも添加物として有用であるが、資源的制約から考慮外とした。

表1に上げた水化物のうち、ハロゲン化物水化物と硝酸塩水化物とでは、CaCl₂・6H₂Oに加えた場合の変化や混合物の諸特徴が異なるので、両混合系の実験結果を分けて記述する。

3.1.1 ハロゲン化物水化物との混合系

CaCl₂・6H₂O中へのMgCl₂・6H₂OおよびMgBr₂・6H₂Oの溶解度はそれぞれ~10および20モル%前後であり、それらを添加した混合物の融点はそれぞれ25℃および17℃前後まで低下する⁷⁾(図-3参照)。

一方、CaCl₂・6H₂O-CaBr₂・6H₂O混合系については大気圧下で図-1に示す擬二元系相図がえられた⁸⁾。図中、○、●、●はそれぞれ液相、固液共存、固相状態を示す。全組成域において固溶体を形成するといえるが、これには両者が同一の結晶形をもち⁹⁾、その上両者の融点が接近していることも原因しているであろう。

上記三種の混合系の融解熱をDSCで測定すると、式(1)あるいは式(2)¹⁰⁾から予測される値に近い融解熱をもっていることが判明した。融点(厳密には固相線と液相線の中点)が20℃の組成物、すなわちMgBr₂・

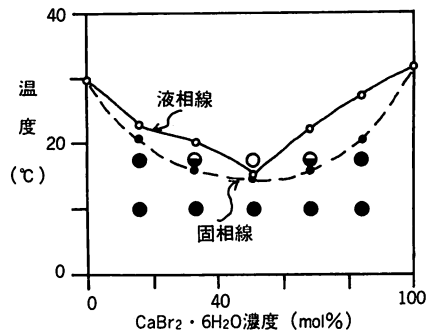


図-1 CaCl₂・6H₂O-CaBr₂・6H₂O 擬二元系相図

6 H₂O 12モル% (15wt%) あるいは CaBr₂・6 H₂O 17モル% (22wt%) を加えた混合物の融解熱はそれぞれ 38(38)および37(37) cal/g であった[()内の数値は式(1)による計算値]. このように混合物の融解熱値が加成性を示すのは, CaCl₂・6 H₂O と添加物とは陰イオン共通 (ハロゲン) であることから, 両者間に強い相互作用が存在しないためであろう.

$$\Delta H_{\text{fus}}(\text{mixt}) = \Delta H_{\text{fus}}(\text{A}) \times X_{\text{A}} + \Delta H_{\text{fus}}(\text{B}) + (1 - X_{\text{A}}) \quad \dots\dots(1)$$

$$\Delta H_{\text{fus}}(\text{mixt}) = \{ \Delta H_{\text{fus}}(\text{A}) \times X_{\text{A}} / T_{\text{m}}(\text{A}) + \Delta H_{\text{fus}}(\text{B}) \times (1 - X_{\text{A}}) / T_{\text{m}}(\text{B}) \} \times T_{\text{m}}(\text{mixt}) \quad \dots\dots(2)$$

ここで ΔH_{fus} , T_{m} , X はそれぞれ融解熱 (cal/g), 融点 (K), 重量分率を示し, A, B, mixt は水化物 A, B およびそれらの混合物を示す. $T_{\text{m}}(\text{mixt})$ は固相線と液相線の中点とする. 上記二例の混合物の融解熱値は式(2)で計算すると両者とも 36 cal/g となる.

3.1.2 硝酸塩水化物との混合系

Ca(NO₃)₂・4 H₂O は CaCl₂・6 H₂O と全組成域で均一溶液を生成する¹¹⁾. この混合系の特徴は等モル近傍の固液平衡が他の組成域のものとは著しく異なることで, 50モル%組成物は -65°C 前後の融点を与える. この値は単独 Ca(NO₃)₂・4 H₂O のガラス転移点 -56°C¹²⁾ に近いので, ガラス転移点であろう. 35°C での CaCl₂-Ca(NO₃)₂-H₂O 三元相図については報告があり, 化合物相として CaCl₂Ca(NO₃)₂・4 H₂O (融点不詳) — (CaCl₂・2 H₂O (融点 175°C) と Ca(NO₃)₂・2 H₂O (同 51.6°C) との等モル混合物 — が上げられている¹³⁾. しかし, その相図から判断する限り, ここでの 6 水塩—4 水塩混合系では上記相が生じるとは考えられない.

CaCl₂・6 H₂O と Ca(NO₃)₂・4 H₂O との混合系の等モル近傍での特異な性質は, 塩素と硝酸根とのなんらかの強い相互作用によるものと考えられる. CaCl₂・6 H₂O と Mg(NO₃)₂・6 H₂O の 50モル%近傍組成物の融点は -67.5°C を示した. また, MgCl₂・6 H₂O と Mg(NO₃)₂・6 H₂O の等モル組成物の融点は 59°C¹⁴⁾ となり (塩化物基準で理想溶液が成立すれば予測融点 94°C), 他の組成物の融点降下量と比較し大巾な低下であるので, この系でもその特異性は塩素と硝酸根との強い相互作用に起因すると考えられる.

CaCl₂・6 H₂O に Ca(NO₃)₂・4 H₂O あるいは Mg(NO₃)₂・6 H₂O を加えた混合物系の融解熱を図-2 に示した. 後者の融点 (図-3 参照) および融解熱の低下はともに前者に比べて大きい, この原因は次式の交

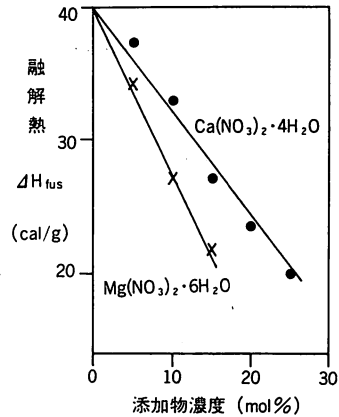


図-2 CaCl₂・6H₂O—硝酸塩水化物系の融解熱と添加物濃度

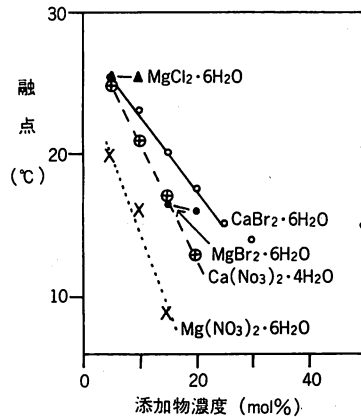
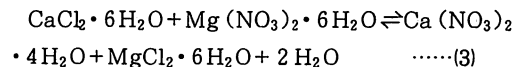
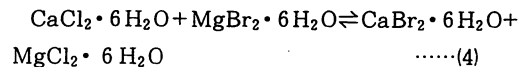


図-3 CaCl₂・6H₂O各混合系における融点の変化

換反応による自由水の遊離にも関連があると考えられる.



交換反応(3)が推測される根拠のひとつは, MgBr₂・6 H₂O を 25モル%加えた CaCl₂・6 H₂O 混合物中に, 融点 117°C の MgCl₂・6 H₂O の存在が DSC 測定で確認されたためである. すなわち,



MgBr₂・6 H₂O を加えた混合系における融点低下はおそらくこの反応とも関連しているであろう.

以上述べたように, これら硝酸塩水化物を CaCl₂・6 H₂O に 50モル%程度添加すると融点近傍でガラス状態となるが, 少量の添加で混合物の融点を 20°C 附近に低下させることは可能である. たとえば Ca(NO₃)₂・4 H₂O を 5 wt%, Mg(NO₃)₂・6 H₂O を 2 wt% 加えた混合物は融点 22°C, 融解熱 30 cal/g をもつ. この

混合物は固化時、自発的に核生成する特徴をもち、 $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含む混合物系よりは熱応答性にすぐれている。このようないくらか例外的な挙動には、主成分（六方晶）と添加物（単斜晶）との結晶系の違いや、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ との共存が効いているように思われるが、解明に至っていない。

最後に、これまで3.1.1, 3.1.2に述べてきた水化物混合物系における添加物濃度と融点との関係を図-3に示した。

3.2 無水塩との混合系

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中にかなり溶解する無水物はカリウム塩とアンモニウム塩である。混合物の融点は添加物のモル濃度とともに低下する(図-3参照)。化学式量の小さいアンモニウム塩は同重量の塩水化物を添加する場合よりも、少量の添加で融点が低下するので添加重量が少なく済み、コスト上有利である。

3.2.1 カリウム塩との混合系

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ への各塩類の溶解度は KCl 5 wt%, KBr と KNO_3 とは5~7 wt%である。また、5 wt%添加した試料の融点は上記の順に25, 20, 16°Cで、融解熱はそれぞれ40, 39, 33cal/gであった。 KCl の融点降下能力はそれほど大きくないが、 KBr や KNO_3 のそれは十分に大きく、実用的な混合物を作ることができる。また、 KBr と KNO_3 とを同時添加すると、たとえば各2 wt%添加した混合物は融点23°C、融解熱35 cal/gをもつ。

3.2.2 アンモニウム塩との混合系

NH_4Cl の溶解度は2~5wt%, NH_4Br と NH_4NO_3 の溶解度は5~10wt%である。 NH_4NO_3 が5wt%共存する場合、 NH_4Br は2wt%でも少し析出する。 NH_4Cl の融点低下能は小さい(2wt%添加で融点25°C、融解熱41cal/g)ので、以下 NH_4Br と NH_4NO_3 の効果について述べる。5wt%添加試料の融点、融解熱はそれぞれ、 NH_4Br で23°C、36cal/g、 NH_4NO_3 で15°C、24cal/gであった。後者は先に述べた硝酸塩水化物同様、融点低下能は大きい、一方融解熱の低下も大きいので、実用的添加量はこのことを考慮して判断しなければならない。 NH_4Br と NH_4NO_3 とを同時添加すると、目的に応じて高価な臭化アンモニウムの添加量を少なくすることができる。

図-4には NH_4Br 濃度一定(2wt%)で、 NH_4NO_3 濃度を2~5wt%間で変えた混合物の融点、融解熱を示した。 NH_4NO_3 を5wt%(12.4mol%)含む試料は室温に放置すると NH_4Br を析出するが、図中にはN

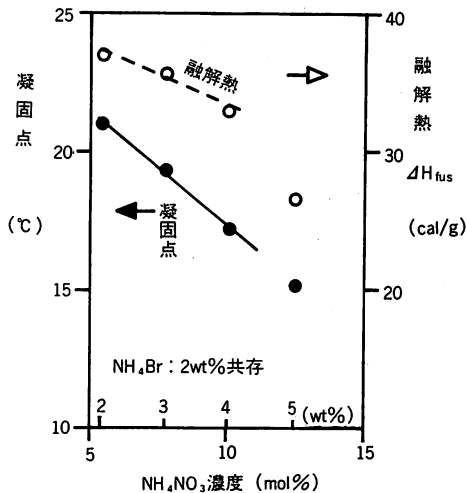


図-4 NH_4NO_3 , NH_4Br を加えた $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の融点、融解熱

H_4Br 析出前の測定値を示した。

3.3 相変化に伴う添加物(硝酸塩)の偏析挙動

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中の NH_4NO_3 濃度は赤外吸収法により簡便に測定することができる。ベースライン法により、水の変角振動($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$)を基準に用い NO_3^{-1} イオンの 1425cm^{-1} の吸収帯 $a_{\nu_{\text{NO}}}$ (B1, 非対称N-O伸縮)の相対吸光度を求めると、 NH_4NO_3 濃度7wt%まで直線性が成立した。すなわち実験式として、

$$\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ 濃度 (wt\%)} = (\text{相対吸光度 (\%)} - 7.7) / 6.4 \quad \dots (5)$$

が得られた。また、2wt% NH_4Br 共存時にも、 NO_3^{-1} イオンの $a_{\nu_{\text{NO}}}$ (B1)吸収帯の相対吸光度と NH_4NO_3 濃度との間に類似の検量線が得られた。なお、 $3,650\text{cm}^{-1}$ のOH伸縮はNH伸縮と重複するので基準に用いることができず、また $1,355\text{cm}^{-1}$ の吸収帯 ν_{NO} (A1)では適切な検量線は得られなかった。

この検量線を用いて2wt% NH_4NO_3 を含む試料を垂直に立てたガラス管中で8回のヒートサイクル(10~30°C, 1サイクル3h)を与えた直後の液中における NH_4NO_3 の濃度分布を求めてみると、図-5に示す結果が得られた。ヒートサイクル試験時、上端部(700mm)には10°Cに冷却されても固化しない液体が生じ始め、ヒートサイクル8回頃にはその量は一定となり20mmとなった。これは NH_4NO_3 と $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ との反応(式(3)参照)により生じた自由水がくり返し相変化に伴って、上端部に集中したためであると考えられる¹⁵⁾。上例で150mm間隔において5本の熱電対で固化時の温度変化を測定したところ、上端部近傍(常

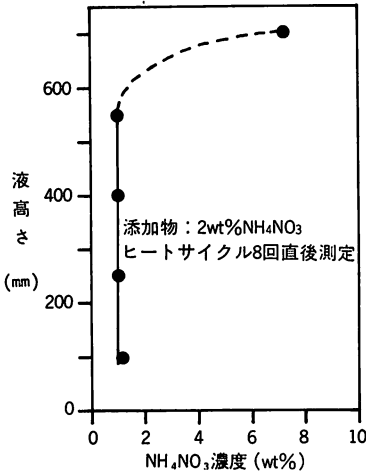
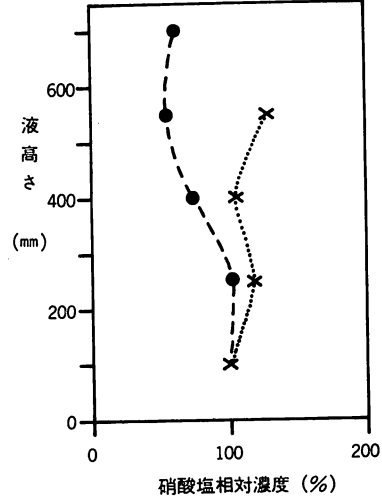


図-5 CaCl₂·6H₂Oに添加したNH₄NO₃のヒートサイクル直後の垂直分布

に下部から固化が始まるのでこの部分は最後に固化する)の固化温度はヒートサイクル1回目に20℃であったが、8回目には明瞭な変化を示さなくなった。この変化はNH₄NO₃と自由水とが相変化のくり返しに伴って、上端部へ集中していく挙動と関連している。すなわち、NH₄NO₃単独添加では下部から上部への垂直方向の相変化(一方向凝固)に伴って、NH₄NO₃が偏析し上部に濃縮されるといえる。

次に、NH₄NO₃、NH₄Brを各2wt%加えた試料に同一試験を行い、8回のサイクル直後の硝酸塩の垂直分布を測定すると図-6の結果が得られた。最下部(液高さ100mm)の濃度を100%とし、相対濃度表示としたが、この理由はNH₄Brの濃度分布を確認する簡便な方法がないので、NO₃⁻¹イオンの相対吸光度からNH₄NO₃の絶対濃度を算出することができないためである。図-5に示したNH₄NO₃垂直の分布傾向が図-6ではより均一化の方向に改善され、NH₄NO₃の偏析による上端部への濃縮が防止される。それはまた、この試料の固化時に5本の熱電対がほとんど同じ固化温度(21℃)を示すことから確認できた。なお、図-6には5wt%Ca(NO₃)₂·4H₂O、2wt%Mg(NO₃)₂·6H₂Oを含む試料液中のヒートサイクル終了直後の硝酸塩の相対分布を参考のため記入したが、垂直方向にそれほど変化がみられない。添加物の垂直濃度分布は上部が高密度になる限り、時間とともに平均化される可能性がある。しかし、図-5に示した逆の場合には、密度差による攪拌が望めないことから、固定的傾向を帯びるかもしれない。図-5の場合にはNH₄NO₃濃度は



●---● NH₄NO₃、NH₄Br各2wt%添加試料
 ×.....× 5wt%Ca(NO₃)₂·4H₂O、2wt%Mg(NO₃)₂·6H₂O添加試料
 ヒートサイクル8回直後測定

図-6 CaCl₂·6H₂Oに添加した硝酸塩のヒートサイクル直後の垂直濃度分布

上部ほど高濃度であるが、一方蓄熱材主体であるCaCl₂·6H₂Oでみると、下部は6水塩組成に近いが上端部は7水塩組成、あるいはそれ以上に水分を含んでおり、上部ほど低密度である。CaCl₂水溶液の密度ρ(g/cm³)(39℃)と含水量Cw(wt%)との関係は次の実験式で表わされる。(含水量47~55wt%間)。この測定には容積を水の重量から校正したガラスの25cc比重びんを用いた。

$$\rho = 2.172 - 0.014Cw \quad \dots\dots(6)$$

次に、熱媒体(水)の流れに沿ってガラス管を水平置きにしたヒートサイクル試験における添加物の挙動について述べる。この実験では3wt%NH₄NO₃、2wt%NH₄Br、1wt%Ca(NO₃)₂·4H₂Oを加えた試料(融点18℃、融解熱34cal/g)を入れたガラス管の底部を冷却水の上流側に置き、そこから下流の方向に試料を一方向凝固させた。この凝固法でヒートサイクルを8回行い、融解直後の試料を静かに垂直に立てて試料採取を行い、硝酸塩の相対濃度分布を測定した結果を図-7に示した。横軸上()内には固化開始部(低部)からの距離に応じて計算した固化率gを示した。固化の進行につれて硝酸塩が偏析し、未固化部分に濃縮していくことがわかる。硝酸塩の偏析係数K₀を0.3、0.4と仮定してCs=K₀·Co(1-g)^(K₀-1)式¹⁶⁾(Cs:固相中の添加物濃度、

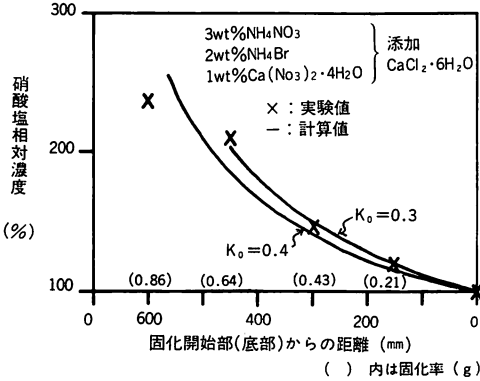


図-7 一方向凝固させた試料中の硝酸塩の分布

Co: 融液中の添加物初期濃度)で計算した濃度分布を合わせて示したが、固化率0.6あたりまでは実験値とよく一致している。上式は次の三つの仮定に基づいているので、それらが固化の半ばくらいまでは成立しているといえる。(1)結晶、融液の密度はそれぞれ一定。(2)凝固時の融液中の溶質濃度Coは均一。(3)凝固中の固液界面における結晶と融液中の濃度は偏析係数に応じた平衡状態にある。

なお、水平置きヒートサイクル試験によって生じる硝酸塩の濃度分布は一過性であり、室温に一日放置すれば均一分布に戻ることが判明した。水平置きでも一方向凝固せず、各所から固化する場合には硝酸塩の不均一分布傾向は更に小さくなる。したがって、水平置き容器中での固化時の添加物の不均一分布は実用的にはそれほど重要な影響を及ぼさない。

3.4 相変化安定性

混合系においても単独系同様、相変化安定性の改良が必要で、CaCl₂・4H₂O(以下4水塩と略す)の晶出を防止する必要がある。4水塩には三つの相、α(三斜晶)¹⁷⁾、β、γ相(単斜晶)^{18, 19)}があり、それらと平衡する液組成はα→γ相へいくほど高CaCl₂濃度となる²⁰⁾。それぞれの融点は45, 41, 39°Cである²¹⁾。CaCl₂・6H₂O単独系で生じる4水塩は大体α相に限定できるが、混合系では添加物による影響があり限定できない。たとえばMgBr₂・6H₂Oを含む混合系でα相が、またCaBr₂・6H₂Oを含む混合系で、γ相がみられたので、晶出した4水塩相の同定が実験ごとに必要である。β相は混合塩系の実験中には晶出しなかったが、CaCl₂・5.5H₂O組成の水溶液中から晶出した。γ相はα相にくらべて比較的溶解しやすい。なお、α、β相ともDSC測定において一度融解させると6水塩とγ相に分れ、もとの相には戻らないことが判明

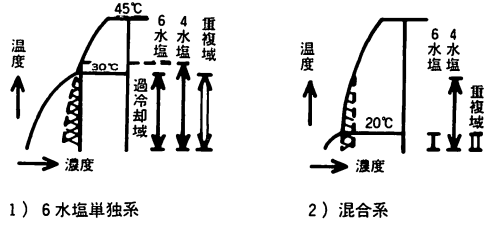


図-8 6水塩と4水塩の過冷却重複域

した。したがって、これらα、β相はそれ自身ヒートサイクル安定性を持っていない。

混合系における4水塩の晶出防止はCaCl₂・6H₂O単独系同様、含水量を6水塩組成よりもいっくらか水分過剰とすることにより防止可能である。しかし、融点を20°C前後に低下させた混合系における4水塩の晶出は、単独系よりも本質的に複雑な性質をもっているといえる。この事情を図-8に模式図で示した。

(1) 6水塩単独系においては4水塩のみの過冷却域は32~30°C間で非常に小さく、通常無視しうる。30°C以下では4水塩と6水塩の両者が過冷却し得るので、図-8には過冷却重複域として示した。既に報告したように、NaClを0.4wt%程度溶解しておけばその作用により6水塩の核生成が促進される結果、4水塩は晶出しな、すなわち4水塩の晶出防止ができる^{4, 15)}。

(2) 図-8(2)では添加物が4水塩の溶解や過冷却に対して何ら効果を持たないと仮定し、単純化してあるが、混合系においては4水塩単独の過冷却域は広い。したがって、この区間において4水塩の核生成を遅延させるなんらかの手段が必要である。どのような物質がそのような効果をもっているか、また、融点を下げするための添加物が4水塩の溶解度や核生成にどのような影響を与えるかなど、今後十分に究明される必要がある。

これまでの実験で、次の組成物がヒートサイクル試験(30(25)~10°C, 1日8サイクル)で1,000回以上順調に相変化し、4水塩を生じないことが確認されている。

- イ) CaBr₂・6H₂Oを15モル%含む混合物。
- ロ) Ca(NO₃)₂・4H₂O 5 wt%, Mg(NO₃)₂・6H₂O 2 wt%を含む混合物。
- ハ) KBr, KNO₃を各2 wt%含む混合物。
- ニ) NH₄Br, NH₄NO₃を各2 wt%含む混合物。

4. 結 論

以上CaCl₂・6H₂Oを母体とし、20°C附近に融点を

持つ潜熱蓄熱材を開発するにあたって、相図の概略を求め、組成による融解熱の変化を測定し、また融解—凝固のヒートサイクルにともなう混合物の挙動を調べて考察を加えた。添加物の挙動など、物理化学的にも興味深い現象がみられ、今後の解明が望まれる。蓄熱材開発の立場からは、これらの混合物は融点20℃前後、融解熱30~35cal/g程度で、3.4節に示したように、長期間のヒートサイクルテストに耐えているものもいくつかあり、今後の実用テストで評価していきたい。

参考文献

- 1) 仁科弘重, 高倉直; 農業気象, 39巻 (1983) 201.
- 2) S. Marks, Solar Energy, Vol. 25 (1980) 255, Vol. 30 (1983) 45.
- 3) 木村寛, 狩野勇; 日本結晶成長学会誌, Vol. 10 (1983) 114 (NCCG-15予稿), Ind. & Eng. Chem. Fundam Vol. 24 (1985) 192.
- 4) 木村寛, 甲斐潤二郎; エネルギー・資源, 5巻 (1984) 586.
- 5) G. A. Lane, Int. J. Ambient Energy Vol. 1 (1980) 155.
- 6) 化学便覧 (丸善), Handbook of Chemistry & Physics (CRC Press).
- 7) 木村寛, 武藤勝俊, 甲斐潤二郎; 特公昭54-36994 (登録特許No 1,000,835), 特公昭54-36995 (同No 1,000,843).
- 8) 木村寛, 武藤勝俊, 甲斐潤二郎; 特公昭55-32749 (同No 1,041,614).
- 9) A. Leclaire & M. M. Borel, Acta Cryst., Vol. B33 (1977) 2938.
- 10) 神本正行, 作田宏一, 小沢丈夫, 坂本龍二; 電子技術総合研究所調査報告, No196「蓄熱および蓄熱材に関する調査報告」(1978) 28.
- 11) 木村寛, 甲斐潤二郎; エネルギー・資源研究会第3回研究発表会講演論文集, p. 21 (1984).
- 12) C. A. Angell, E. J. Sare & R. D. Bressel, J. Phys. Chem., Vol. 71 (1969) 2759.
- 13) B. I. Bereshagina et al., J. Neorg. Khim., Vol. 18 (1973) 507.
- 14) N. Yoneda & S. Takahashi, Solar Energy. Vol. 21 (1978) 61.
- 15) H. Kimura & J. Kai, Solar Energy, Vol. 33 (1984) 49.
- 16) 日本金属学会編「結晶成長と凝固」(1969) 44.
- 17) A. Leclaire & M. M. Borel, Acta Cryst., Vol. B35 (1979) 585.
- 18) A. Leclaire & M. M. Borel, *ibid.*, Vol. B34 (1978) 900.
- 19) A. Leclaire, M. M. Borel, & J. C. Monier, *ibid.*, Vol. B36 (1980) 2757.
- 20) B. Berghthorsson, Acta Chem. Scand., Vol. 26 (1972) 1292.
- 21) A. I. Shepeleb, Trudy Inst. Khim., Akad. Nauk Kirgiz SSR, No 8 (1957) 67.



P 101 の続き

** Sponsoring societies

American Nuclear Society
 Society of Automotive Engineers
 American Chemical Society
 American Institute of Aeronautics and
 Astronautics
 American Society of Mechanical Engineers

Institute of Electrical and Electronic
 Engineers
 American Institute of Chemical Engineers
 Cooperating Societies
 American Power Conference
 Electrochemical Society
 International Solar Energy Society
 Japan Society of Mechanical Engineers